

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 MAY 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 17 929.1

**Anmelddetag:** 17. April 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Aufreinigung von Blausäure

**IPC:** C 01 C 3/14

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 20. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

*Im Auftrag*

Fauet

BASF Aktiengesellschaft

17. April 2003  
B02/0704 IB/XS/fey/arw

5

**Verfahren zur Aufreinigung von Blausäure**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von Blausäure durch Destillation sowie ein Verfahren zur Hydrocyanierung von Olefinen oder Dienen.

Blausäure wird großtechnisch nach im Wesentlichen drei verschiedenen Verfahren hergestellt. Nach einem ersten Verfahren wird Blausäure durch Ammonoxidation von Methan mit Sauerstoff und Ammoniak (Andrusow-Verfahren) erhalten. Nach einem zweiten Verfahren wird Blausäure aus Methan und Ammoniak durch Ammondehydrierung in Abwesenheit von Sauerstoff erhalten (BMA-Verfahren der Degussa). Schließlich kann Blausäure großtechnisch durch Dehydratisierung von Formamid hergestellt werden (BASF-Verfahren).

15

Bei allen vorgenannten Verfahren wird der gasförmige Reaktionsaustrag kondensiert. Das Kondensat kann Wasser enthalten. Dem Kondensat wird ein saurer Stabilisator, beispielsweise  $\text{SO}_2$ , Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure zugesetzt, um die autokatalytische Polymerisation von Blausäure, die in Rohrleitungen zu Verstopfungen führen kann, zu verhindern.

25

Blausäure wird im großen Maßstab zur Hydrocyanierung von Olefinen oder Dienen zu den entsprechenden Nitrilen eingesetzt. Die Hydrocyanierung wird üblicherweise in Gegenwart eines Nickel(0)-Katalysators, beispielsweise Tetrakis(triethylphosphit)nickel(0) oder Tetrakis(tri-p-tolylphosphit)nickel(0) durchgeführt. Dieser Nickel(0)-Katalysator ist sehr empfindlich gegenüber protischen Verbindungen wie Wasser und Säuren. So mindert die Gegenwart von Wasser in dem eingesetzten Cyanwasserstoff die Ausbeute von Adipodinitril bei der Hydrocyanierung von Butadien erheblich. Die eingesetzte Blausäure sollte daher im Wesentlichen wasser- und säurefrei sein.

US 2,571,099 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen durch Hydrocyanierung von konjugierten Diolefinen (Dienen) in Gegenwart eines Nickelcarbonyl-Katalysators. Bei dem Verfahren werden die höchsten Ausbeuten dann erzielt, wenn die eingesetzte Blausäure zumindest teilweise getrocknet wird. Im Wesentlichen wasserfreie Blausäure wird gemäß dieser Schrift durch Behandlung der wasserhaltigen Blausäure mit einem Dehydratisierungsmittel erhalten. Flüchtige saure Stabilisatoren werden zumindest teilweise dadurch entfernt, dass für einige Minuten ein Stickstoffstrom durch die Blausäure geleitet wird.

5 10 Der Einsatz von Dehydratisierungsmitteln wie beispielsweise Molsieben ist aufwendig und teuer. Diese müssen mit der wasserhaltigen Blausäure in Kontakt gebracht werden, anschließend von der entwässerten Blausäure wieder abgetrennt werden und schließlich regeneriert werden.

15 20 Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfacheres Verfahren zur Entwässerung von Blausäure bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Entwässerung von Blausäure durch Destillation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Roh-Blausäure enthaltend 50 bis 99,9 Gew.-% HCN, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser, 0 bis 15 Gew.-% Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht flüchtigen Stabilisators, bei einem Druck von 1 bar bis 2,5 bar, einer Sumpftemperatur von 100°C bis 130°C und einer Kopftemperatur von 25°C bis 54°C in Abwesenheit eines flüchtigen Stabilisators in einer Destillationskolonne destilliert wird, wobei ein Kopfabzugsstrom, enthaltend gereinigte, wasserfreie Blausäure und Kohlenstoffoxide und ein Sumpfabzugsstrom, enthaltend Wasser und gegebenenfalls den schwerflüchtigen Stabilisator, gewonnen werden.

Überraschenderweise tritt, trotz der vergleichsweise hohen Temperaturen in der Destillationskolonne und obwohl kein flüchtiger Stabilisator eingesetzt wird, während der Destillation keine Polymerisation von Blausäure auf. Dabei ist zu bedenken, dass bei der möglichen Mitverwendung von nicht flüchtigen Stabilisatoren diese im Kolonnensumpf verbleiben und daher auch nicht oberhalb der Zufuhr der Roh-Blausäure in der Destillationskolonne stabilisierend wirken können.

30 35 Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine einfache Entwässerung der wasserhaltigen Roh-Blausäure durch Destillation erreicht. Auf den Zusatz von teuren

Dehydratisierungsmitteln wie Molsieben kann daher verzichtet werden. Auch werden nicht flüchtige Stabilisatoren auf diese Weise ohne weiteres abgetrennt.

5 Geeignete nicht flüchtige Stabilisatoren, die in der zu entwässernden Roh-Blausäure enthalten sein können, sind beispielsweise Schwefelsäure, und Phosphorsäure. Diese können anstelle von flüchtigen Stabilisatoren, wie beispielsweise Schwefeldioxid, in der Roh-Blausäure enthalten sein. Es entfällt somit auch die Abtrennung von flüchtigen Stabilisatoren, beispielsweise durch Durchleiten von Inertgas durch die Blausäure vor deren Einsatz in der Hydrocyanierungsreaktion, wie in US 2,571,099 beschrieben.

10

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu entwässernde Roh-Blausäure enthält 50 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-% HCN, 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% Wasser, 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% Kohlenstoffoxide (CO und CO<sub>2</sub>) und gegebenenfalls 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht flüchtigen Stabilisators.

15

Das Verfahren kann auch durchgeführt werden, wenn die zu entwässernde Roh-Blausäure überhaupt keinen Stabilisator (also auch keinen nicht flüchtigen Stabilisator) enthält.

20

Enthält die Roh-Blausäure nicht flüchtige Stabilisatoren, so sind dies vorzugsweise Phosphorsäure oder Schwefelsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer üblichen Destillationskolonne durchgeführt werden. Bevorzugt sind Glockenboden- oder Packungskolonnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise zur Entwässerung von wasserhaltiger Roh-Blausäure, wie sie bei der thermischen Spaltung von Formamid anfällt, durchgeführt.

30

Es wurde weiterhin gefunden, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene wasserfreie Blausäure auch in Abwesenheit eines Stabilisators ohne weiteres über einen längeren Zeitraum gelagert werden kann. So kann die erhaltene wasserfreie Blausäure bei einer Temperatur von 5 bis 25°C über einen Zeitraum von zwei bis zehn Tagen oder sogar länger, beispielsweise einen Zeitraum von 5 Tagen, gelagert werden, ohne dass Polymerisation der Blausäure auftritt. Dies ist insbesondere von Bedeutung, falls die entwässerte Blausäure vor ihrer Weiterverwendung in einer Hydrocyanierungsreaktion in einem Pufferbehälter zwischengelagert werden soll.

35

Ist ein Pufferbehälter vorgesehen, so ist vorzugsweise der Rücklaufbehälter der Kolonne, dem der kondensierte Kopfabzugsstrom zugeführt und der Rücklauf entnommen wird, als Pufferbehälter ausgebildet.

5 Kohlenstoffoxide, welche mit der Blausäure über Kopf übergehen, können in einer nachgeschalteten Reinigungskolonne mit einem Inertgas, üblicher Weise Stickstoff, herausgestript werden.

10 Die gewonnene wasserfreie Blausäure kann anschließend zur Hydrocyanierung von Olefinen oder Dienen zu den entsprechenden Nitrilen eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Hydrocyanierung von Olefinen oder Dienen, bei dem

15 a) in einem ersten Schritt Roh-Blausäure enthaltend 50 bis 99,9 Gew.-% HCN, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser, 0 bis 15 Gew.-% Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht flüchtigen Stabilisators bei einem Druck von 1 bar bis 2,5 bar, einer Sumpftemperatur von 100°C bis 130°C und einer Kopftemperatur von 25°C bis 54°C in Abwesenheit eines flüchtigen Stabilisators in einer Destillationskolonne destilliert und so entwässert wird und die als Kopfabzugsstrom erhaltene entwässerte Blausäure in Abwesenheit eines Stabilisators gegebenenfalls gelagert wird, und

20 b) die gereinigte, wasserfreie Blausäure in Abwesenheit eines Stabilisators mit dem Olefin oder Dien in Gegenwart eines Hydrocyanierungskatalysators umgesetzt wird.

30 Die Hydrocyanierung von Olefinen und Dienen wird allgemein, wie in „Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds“, Band 1, VCH Weinheim, S. 465 ff. beschrieben, in Gegenwart von Katalysatoren auf Basis von Phosphin-, Phosphit- und Phosphinit-Komplexen des Nickels oder des Palladiums durchgeführt. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure wie Metallsalze oder Triphenylbor als Promotor verwendet. Die Umsetzung erfolgt dabei in der Flüssigphase in einem Lösungsmittel, beispielsweise Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 150 °C.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

## Beispiele

5

### Beispiel 1

#### *Destillation von Blausäure in Gegenwart eines nicht flüchtigen Stabilisators*

10 In einer Glockenbodenkolonne mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Bodenzahl von 37 werden kontinuierlich 65 g/h einer Roh-Blausäure enthaltend 99,6 Gew.-% HCN, 0,2 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Phosphorsäure als nicht flüchtigen Stabilisator zugefahren. Die Kolonne wird bei einem Druck von 1,2 bar absolut betrieben. Dabei stellt sich am Kolonnenkopf eine Temperatur von 32°C und am Kolonnensumpf eine Temperatur von 107°C ein. Der Kopfstrom aus wasserfreier Blausäure wird kontinuierlich entnommen und in einem Pufferbehälter gesammelt. Die am Kolonnenkopf entnommene Blausäure ist klar und farblos, ihr Wassergehalt wird IR-spektrometrisch gemessen und liegt unterhalb der Nachweisgrenze von 50 ppm. Der Sumpfstrom besteht aus Wasser, hochsiedender Phosphorsäure und Spuren von HCN (im ppm-Bereich).

20

Die Destillation konnte über Monate hinweg stabil ohne Bildung von Ablagerungen oder Verstopfungen durch polymere Blausäure betrieben werden.

### Beispiel 2

#### *Destillation von Blausäure ohne Stabilisator*

30 In einer kontinuierlich betriebenen Versuchsapparatur wird HCN durch Gasphasen-Dehydratisierung von Formamid erzeugt. Nach Kondensation von nicht umgesetztem Formamid und Entfernung des Nebenproduktes Ammoniak durch saure Wäsche aus dem Reaktionsaustrag der Formamid-Dehydratisierung wird ein Roh-Blausäure-Einsatzstrom aus 24,9 kg/h HCN, 6,7 kg/h Wasser, 1,25 kg/h CO<sub>2</sub> und 1,75 kg/h CO erhalten, der in die HCN-Rektifikationskolonne eingespeist wird. Die HCN-Rektifikationskolonne weist einen Durchmesser von 100 mm und eine Länge von 12 m auf und enthält eine Blechpackung, entsprechend 25 theoretischen Böden. Die Einspeisung der Roh-Blausäure erfolgt auf Höhe des 12. theoretischen Bodens. Das Wasser wird am Kolonnensumpf entnommen, die Sumpftemperatur beträgt 100°C. Der Kopfabzugsstrom besteht aus wasserfreier HCN mit

einem Wassergehalt < 10 ppm, CO und CO<sub>2</sub>. Die Kopftemperatur beträgt 23°C. Der Kopfabzugsstrom wird kondensiert und in einen nachgeschalteten Hydrocyanierungsreaktor eingespeist.

BASF Aktiengesellschaft

17. April 2003  
B02/0704 IB/XS/arw**Patentansprüche**

5

1. Verfahren zur Entwässerung von Blausäure durch Destillation, dadurch gekennzeichnet, dass eine Roh-Blausäure enthaltend 50 bis 99,9 Gew.-% HCN, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser, 0 bis 15 Gew.-% Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht flüchtigen Stabilisators, bei einem Druck von 1 bar bis 2,5 bar, einer Sumpftemperatur von 100°C bis 130°C und einer Kopftemperatur von 25°C bis 54°C in Abwesenheit eines flüchtigen Stabilisators in einer Destillationskolonne destilliert wird, wobei ein Kopfabzugsstrom gereinigte, wasserfreie Blausäure und Kohlenstoffoxide und ein Sumpfabzugsstrom, enthaltend Wasser und gegebenenfalls den schwerflüchtigen Stabilisator, gewonnen werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Roh-Blausäure als nicht flüchtigen Stabilisator Phosphorsäure oder Schwefelsäure enthält.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Roh-Blausäure keinen Stabilisator enthält.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillationskolonne eine Glockenboden- oder Packungskolonne ist.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Roh-Blausäure durch thermische Spaltung von Formamid erhalten wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in der gereinigten, wasserfreien Blausäure enthaltenen Kohlenstoffoxide in einer nachgeschalteten Reinigungskolonne mit einem Inertgas herausgestript werden.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserfreie Blausäure in Abwesenheit eines Stabilisators bei 5 bis 25°C über einen Zeitraum von 2 bis 10 Tagen gelagert wird.
8. Verfahren zur Hydrocyanierung von Olefinen oder Dienen, bei dem

- 2 -

- a) in einem ersten Schritt Roh-Blausäure gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 entwässert und in Abwesenheit eines Stabilisators gegebenenfalls gelagert wird,
- 5 b) die wasserfreie Blausäure in Abwesenheit eines Stabilisators mit dem Olefin oder Dien in Gegenwart eines Hydrocyanierungskatalysators umgesetzt wird.

10

BASF Aktiengesellschaft

17. April 2003  
B02/0704 IB/XS/arw

5

**Zusammenfassung**

Verfahren zur Entwässerung von Blausäure durch Destillation, dadurch gekennzeichnet,  
dass eine Roh-Blausäure enthaltend 50 bis 99,9 Gew.-% HCN, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser,  
10 0 bis 15 Gew.-% Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht  
flüchtigen Stabilisators, bei einem Druck von 1 bar bis 2,5 bar, einer Sumpftemperatur von  
100°C bis 130°C und einer Kopftemperatur von 25°C bis 54°C in Abwesenheit eines  
flüchtigen Stabilisators in einer Destillationskolonne destilliert wird, wobei ein  
Kopfabzugsstrom gereinigte, wasserfreie Blausäure und Kohlenstoffoxide und ein  
15 Sumpfabzugsstrom, enthaltend Wasser und gegebenenfalls den schwerflüchtigen  
Stabilisator, gewonnen werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**